

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-159985

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
C08G 63/199
// (C08L 67/02
C08L 63:00)

(21)Application number : 10-339882

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : KOBAYASHI KOJI
GYOBU SHOICHI
MIYAJI HIDETAKA
NAKAYAMA SEIJI

(54) THERMOPLASTIC POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition with improved drawdown in the extrusion or blow molding of the high-melting elastomer, markedly improved in heat resistance, and useful as a molding material for boots and the like by specifying the relationship between hard segment constituent wt.%, crystal melting point and Vicat softening temperature.

SOLUTION: This elastomer composition is obtained by compounding (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic polyester elastomer with (B) 0.05-10 pts.wt. of an epoxy group-bearing compound. This composition thus obtained has a crystal melting point shown by the relationship: $y \geq 200 + 0.5x$ (x is substantial hard segment constituent wt.% based on the component A; y is crystal melting point (° C) determined by raising temperature from room temperature at a rate of 20° C/min using DSC), Vicat softening temperature shown by the relationship: $z \geq 50 + 1.5x$ (z is Vicat softening temperature (° C) determined in accordance with the ASTM D1525), and elongation at break (determined in accordance with the JIS K6251) of $\geq 100\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The thermoplastic polyester elastomer constituent which has the BIKATTO softening temperature shown with the crystalline melting point and the following formula (2) in which the constituent which comes to blend the compound 0.05 - 10 weight sections which have the (B) epoxy group is shown with the following formula (1) to the thermoplastic polyester elastomer 100 weight section, and is characterized by elongation being 100% or more at the time of cutting.

Crystalline melting point : $y \geq 200 + 0.5x$ (1)

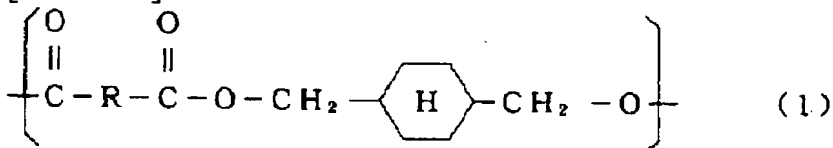
BIKATTO softening temperature: $z \geq 50 + 1.5x$ (2)

(x is weight % which constitutes a hard segment substantially to the thermoplastic polyester elastomer of this constituent here, and the crystalline melting point (degree C) which carried out the temperature up of the y by part for 20-degree-C/ from the room temperature by DSC, and was measured, and z show the BIKATTO softening temperature (degree C) measured based on ASTM D1525.) Moreover, elongation is JIS at the time of cutting. It is the value measured based on K6251.

[Claim 2] The thermoplastic polyester elastomer constituent according to claim 1 whose range of x which is weight % which constitutes a hard segment substantially to a thermoplastic polyester elastomer is 30-95.

[Claim 3] A thermoplastic polyester elastomer constituent given in claims 1 and 2 which consist of repeat units the hard segments in a thermoplastic polyester elastomer are indicated to be by the following general formula (1).

[Formula 1]



(The aromatic series radical of carbon numbers 6-18 is shown by the inside R of a formula.)

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a thermoplastic polyester elastomer constituent, in more detail, it is suitable for molding materials, such as a boot, a gear, and a tube, and this invention relates to the thermoplastic polyester elastomer constituent which can be used for various molding materials including a thermoplastic polyester elastomer constituent high-melting [excellent in fabrication nature, a water resisting property, and thermal resistance] especially fiber, a film, and a sheet and the application as which the thermal resistance of an automobile, household-electric-appliances components, etc. is required, for example, a joint boot, and a thermoplastic polyester elastomer constituent useful to wire covering material etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] A thermoplastic polyester elastomer constituent As a thermoplastic polyester elastomer of a constituent Conventionally a polybutylene terephthalate (PBT) unit A hard segment, The polyether ester elastomer which uses a polytetramethylene glycol (PTMG) as a soft segment (JP,49-48195,B and 49-31558 number official report), the polyester ester elastomer (JP,48-4116,B --) which uses a hard segment and the polycaprolactone (PCL) unit as a soft segment for a PBT unit The polyester ester elastomer (JP,54-127955,A) which uses JP,59-12926,A, JP,59-15117,A, and a PBT unit as a hard segment, and uses a dimer fatty acid as a soft segment is known and put in practical use. However, when using PBT for a hard segment, since the melting point of PBT is 230 degrees C or less, the melting point as an elastomer does not become 230 degrees C or more. In order to improve these, the elastomer which uses high-melting polyethyleneterephthalate and polycyclohexanedimethylene terephthalate for a hard segment is proposed (JP,05-202176,A). Since the polytetramethylene glycol is mainly used as a soft segment, the rate of a hard segment is limited to 60 or less % of the weight from an elastic performance issue, and the elastomer which has high-melting [230 degrees C or more] is not obtained.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention cancels the fault of the above-mentioned conventional technique, and makes it a technical problem to offer a thermoplastic polyester elastomer constituent high-melting [excellent in fabrication nature, a water resisting property, and thermal resistance]. In addition, it explains high-melting [said]. Generally, the content of softening temperature [the melting point or softening temperature] of an elastomer of a hard segment increases, and if an elastic modulus becomes high, they will improve. Therefore, if an elastic modulus is made high, high-melting-izing of an elastomer and a raise in softening temperature are possible. However, since the content of a hard segment increases, naturally glass transition temperature cannot become high and the elastomer with a high elastic modulus cannot discover the outstanding elastic engine performance. In this invention, although an elastomer is made high-melting, even if it catches making it neither an elastic modulus nor glass transition temperature become high beyond the need with the point, namely, has the comparable elastic modulus, it sets to one of the technical problems to define that to which the melting point becomes high enough as a high-melting elastomer, and for this invention to improve the drawdown at the time of extrusion molding of this high-melting elastomer, and blow molding, and to improve thermal resistance remarkably.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As for this invention persons, weight %, the crystalline melting point, and BIKATTO softening temperature which constitute a hard segment substantially to a thermoplastic polyester elastomer have a specific relation, and it is using the constituent containing the compound which has an epoxy group, finds out that the above-mentioned technical problem is solved, and came to complete this invention. That is, this invention is a thermoplastic polyester elastomer constituent which has the BIKATTO softening temperature shown with the crystalline melting point and the following formula (2) in which the constituent containing the compound 0.05 - 10 weight sections which have the (B) epoxy group is shown with the following formula (1) to the (A) thermoplastic polyester elastomer 100 weight section, and is characterized by elongation being 100% or more at the time of cutting.

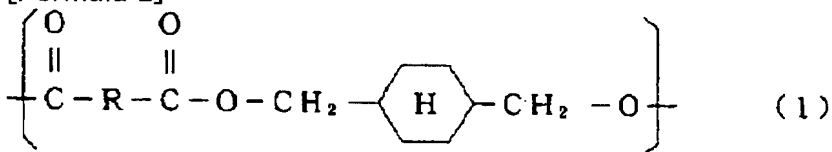
Crystalline melting point : $y \geq 200 + 0.5x$ (1)

BIKATTO softening temperature: $z \geq 50 + 1.5x$ (2)

(x is weight % which constitutes a hard segment substantially to the thermoplastic polyester elastomer of this constituent here, and the crystalline melting point (degree C) which carried out the temperature up of the y by part for 20-degree-C/ from the room temperature by DSC, and was measured, and z show the BIKATTO softening temperature (degree C) measured based on ASTM D1525.) Moreover, elongation is JIS at the time of cutting. It is the value measured based on K6251.

**** from the repeat unit with which x which is weight % which constitutes a hard segment substantially to the base resin of this constituent as a desirable embodiment is within the limits of 30-95, and the hard segment in a thermoplastic polyester elastomer is indicated to be by the following general formula (1) -- last **

[Formula 2]



(The aromatic series radical of carbon numbers 6-18 is shown by the inside R of a formula.)

Moreover, weight % which constitutes the above-mentioned hard segment, and the relation of a crystalline melting point are $y \geq 200 + 0.55x$, and are $y \geq 200 + 0.6x$ more preferably. Moreover, weight % which constitutes the above-mentioned hard segment, and the relation of BIKATTO softening temperature are $z \geq 50 + 1.7x$ preferably, and are $z \geq 70 + 1.7x$ more preferably. When not satisfying an account formula (1) and (2) besides, thermal resistance is not enough and it is difficult to use for the application as which the thermal resistance of an automobile, household-electric-appliances components, etc. is required. Moreover, BIKATTO softening temperature is ASTM. Although it is made to a rule [measure / by D1525], the temperature which measured the softening temperature of resin which applies to this specification depending on the configuration of a sample shall define. For example, temperature to which the storage modulus (E') measured with the dynamic viscoelasticity measuring device begins to fall or JIS The extrapolation fusion initiation temperature defined by K7121 can be used. In this invention, the temperature to which the storage modulus by dynamic viscoelasticity measurement begins to fall as substitution of BIKATTO softening temperature shall be used. Dynamic viscoelasticity is measured using Oriental Baldwin [for example,] LEO Vibron DDV-II, the temperature up of the measurement documentation with a thickness of 100-500 micrometers is carried out with the programming rate of 2 degrees C/m, and it asks for softening temperature from the storage modulus obtained by measuring with the frequency of 110Hz.

[0005]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained below at a detail. In order to fill said formula (1) and (2) in the thermoplastic polyester elastomer constituent of this invention, as for the acid component which constitutes the repeat unit of a thermoplastic polyester elastomer, it is desirable to use a kind or two sorts or more of combination which makes aromatic series dicarboxylic acid a subject and is specifically chosen from a terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, diphenyl dicarboxylic acid, isophthalic acid, and 5-sodium sulfoisophtharate, and it is desirable to use a kind or two sorts of combination chosen especially from a terephthalic acid and naphthalene dicarboxylic acid. aromatic series dicarboxylic acid -- desirable -- more than 70 mol % of all acid components -- it is more than 80 mol % more preferably. As other acid components, alicycle group dicarboxylic acid and aliphatic series dicarboxylic acid are used, and cyclohexane dicarboxylic acid, tetrahydro phthalic anhydride, etc. are mentioned as alicycle group dicarboxylic acid. As aliphatic series dicarboxylic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, dimer acid, hydrogenation dimer acid, etc. are mentioned. these use the melting point of resin in the range to which it is not made to fall greatly -- having -- the amount -- desirable -- less than [of all acid components / 30 mol %] -- it is less than [20 mol %] more preferably.

[0006] Although especially the glycol component used for the repeat unit which constitutes a hard segment substantially is not limited, a carbon number can use the alkylene glycol of 1-25. For example, it is the ethyleneoxide derivative (X is A, S, and F) of ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 9-nonane diol, neopentyl glycol, a dimethylol heptane, a dimethylol pentane, tricyclodecane dimethanol, methyl pentanediol, 2, 4-diethyl-1,5-pentanediol, and Bisphenol X etc. Although the balance of various properties uses one sort or two sorts or more of glycols chosen from these glycols in a suitable combination, it is desirable to use especially cyclohexane dimethanol, and since it is a premise not to bar the crystallinity of the hard segment which consists of said dicarboxylic acid, it is desirable [the amount of copolymerization of these glycols] that it is less than [20 mol %] to all glycols. Although two kinds of isomers, a cis- object and a transformer object, exist in 1 and 4-cyclohexane dimethanol, the direction with many rates of a transformer object is desirable. Moreover, as for a hard segment, it is desirable to consist of

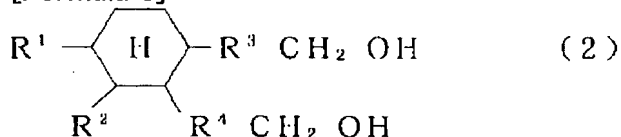
repeat units shown by the general formula (1). the repeat unit which constitutes a hard segment substantially -- desirable -- all the inside of a polymer -- 50 - 75 % of the weight is especially more preferably desirable 40 to 80% of the weight 30 to 95% of the weight. Since it is inferior to flexibility, and the elastomer which has the elastic engine performance is hard to be obtained, and the melting point falls at less than 30 % of the weight and it comes to be inferior to thermal resistance when it exceeds 95 % of the weight, it is not desirable. It becomes the repeat unit which constitutes a hard segment substantially from the acid component which constitutes the repeat unit of a thermoplastic polyester elastomer, and the glycol component used for the repeat unit which constitutes a hard segment substantially.

[0007] Moreover, although especially the glycol component used for the repeat unit which constitutes a soft segment substantially [a thermoplastic polyester elastomer] is not limited, its both-ends ethyleneoxy side addition product which are a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, polytetramethylene glycols, or those derivatives, for example is desirable. as the molecular weight of a polyalkylene glycol -- 400-6000 -- desirable -- 800-3000 -- especially 1000-2000 are desirable. The elastic engine performance of molecular weight is inadequate at less than 400, and since the block nature of the elastomer obtained falls, the melting point and softening temperature of a polymer fall. Moreover, since it will also become the cause which becomes easy to carry out phase separation and becomes inadequate [this / the elastic engine performance] if molecular weight exceeds 6000, it is not desirable.

[0008] It is desirable to use hydrogenation dimer diol as other glycol components which constitute a soft segment substantially [a thermoplastic polyester elastomer]. It is the thing of the mixture of the compound which uses as a principal component (50 % of the weight or more) the compound shown by the following general formula (2) which hydrogenation dimer diol hydrogenates the dimer acid which is the dimer of unsaturated fatty acid (carbon numbers 15-21), of course, for example although the process does not carry out limitation to this, and is obtained or the compound shown by the following general formula (2), and the compound shown by the following general formula (3).

[0009]

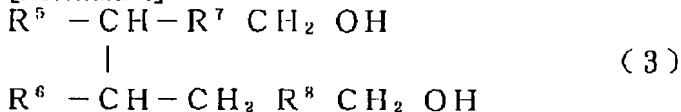
[Formula 3]



(The inside R1 of said formula, R2, R3, and R4 are straight chains-like substantially, excluding a partial saturation radical, among those, as for R1 and R2, an alkyl group, R3, and R4 are alkylene groups, and total of the carbon number of R1 -R4 is 22-34.)

[0010]

[Formula 4]



(The inside R5 of said formula, R6, R7, and R8 are straight chains-like substantially, excluding a partial saturation radical, among those, as for R5 and R6, an alkyl group, R7, and R8 are alkylene groups, and total of the carbon number of R5 -R8 is 25-37.)

[0011] Moreover, a hydrogenation dimer diol derivative is mentioned as other glycol components which constitute a soft segment substantially [a thermoplastic polyester elastomer]. A hydrogenation dimer diol derivative is a diol compound substantially guided from hydrogenation dimer diol, and ethyleneoxide, a propylene oxide addition product, etc. of hydrogenation dimer diol are specifically mentioned. Only for a piece end, addition of an oxide compound is also at the both ends of hydrogenation dimer diol. Moreover, the one of the number of mols of the oxide compound to add 20 times the number [hydrogenation dimer diol, equimolar, or] of mols of this is desirable.

[0012] the rate of a polyalkylene glycol of as opposed to [although the rate of the diol compound guided from the polyalkylene glycol which constitutes a soft segment substantially, and hydrogenation dimer diol does not carry out especially limitation by balance of various properties since / being suitable / it is combined, come out and used] both weight sums -- 0.01 to 0.99 -- desirable -- 0.05 to 0.95 -- especially 0.1-0.9 are desirable. Since the elastic engine performance as an elastomer is missing when fewer than 0.01, compatibility with a hard segment is missing and this also comes to lack in the elastic engine performance as an elastomer when [than 0.99] more, it is not desirable.

[0013] In this invention thermoplastic polyester elastomer, it can restrict a little and polycarboxylic acid and the polyol component of three or more organic functions can also be included. for example, trimellitic anhydride,

benzophenone tetracarboxylic acid, a trimethyl propane, a glycerol, pyromellitic dianhydride, etc. -- less than [3 mol %] -- it can be used.

[0014] Next, as an approach of obtaining this invention thermoplastic polyester elastomer, the approach of well-known arbitration is employable. For example, all, such as a melting polymerization method, a solution polymerization method, and a solid-state-polymerization method, are used suitably. In the case of a melting polymerization method, you may be a direct polymerization method also by the ester interchange method. In order to raise the viscosity of resin, it is a natural desirable thing to perform solid state polymerization after a melting polymerization. As a catalyst used for a reaction, an antimony catalyst, a germanium catalyst, and a titanium catalyst are good. Especially a titanium catalyst has desirable oxalic acid metal salts, such as tetra-alkyl titanate, such as tetrabutyl titanate and tetramethyl titanate, and titanium oxalate potash, etc. in detail. Moreover, although especially limitation will not be carried out if it is a catalyst well-known as other catalysts, lead compounds, such as tin compounds, such as dibutyltin oxide and a dibutyltin JIRAURI rate, and lead acetate, are mentioned.

[0015] moreover, as a compound which has the (B) epoxy group used by this invention The SORUBI all-poly glycidyl-ether, polyglycerol polyglycidyl ether, The Pori epoxy compounds, such as triglycidyl-tris (2-hide ROKISHI ethyl) isocyanurate, Diethylene-glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, Polypropylene glycol diglycidyl ether, polytetramethylene glycol diglycidyl ether, Neopentyl glycol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Hexahydro OFUTARU acid diglycidyl ester, the condensate of bisphenol A and epichlorohydrin, Diepoxy compounds, such as a condensate of Bisphenol F and epichlorohydrin, and a condensate of Bisphenol F and epichlorohydrin, Higher-alcohol glycidyl ether, butyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, Mono-epoxy compounds, such as stearyl glycidyl ether, methyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether, glycidyl methacrylate, and p-t-buthylphenyl glycidyl ether, etc. are mentioned.

[0016] as the compound which has the epoxy group of the above-mentioned publication -- the thermoplastic polyester elastomer 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 10 weight section -- 0.05 - 5 weight section is preferably desirable. It is not desirable in order gelation and surface smooth nature are inferior and to spoil a product appearance in the case where the compound which has an epoxy group exceeds 10 weight sections. Moreover, under in the 0.01 weight sections, melt viscosity is low and amelioration of drawdown cannot be performed. Especially as an addition of a diepoxy compound or the Pori epoxy compound, the range of 0.01 - 5 weight section is desirable. Moreover, as a compound which has an epoxy group, two or more kinds can also be used together and it can choose from the Pori epoxy compound, a diepoxy compound, and a mono-epoxy compound.

[0017] When making the end carboxyl group of (A) thermoplastic polyester elastomer of this invention, and the epoxy group of a compound which has the (B) epoxy group react, it is desirable to blend the salt of a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, chlorination tin, the third class amine compound, an imidazole compound, quarternary ammonium salt, an organic acid, and/or an organic acid etc. as a catalyst of an end carboxyl group reaction. as the catalyst of an end carboxyl group reaction -- 0.01 - 5 weight section -- 0.01 - 2 weight section is preferably desirable. It is not desirable in order surface smooth nature is inferior and to spoil a product appearance in the case where a catalyst exceeds 5 weight sections. Moreover, as for the reaction time of an end carboxyl group and an epoxy group, a catalyst starts for a long time under in the 0.01 weight section, and the case where it manufactures is difficult. Moreover, two or more kinds of catalysts may be chosen as a catalyst of an end carboxyl group reaction.

[0018] It can blend using kneading machines, such as a heating roller, an extruder, and the Banbury mixer, as the combination approach of the resin constituent of this invention. Moreover, the front stirrup of the ester exchange reaction at the time of manufacturing a thermoplastic polyester elastomer resin constituent can be added and mixed in the oligomer before a polycondensation reaction.

[0019] The hindered phenol system as an additive with the still better known constituent of this invention, The antioxidant of a sulfur system, a phosphorus system, and an amine system, a hindered amine system, a triazole system, Light stabilizer, such as a benzophenone system, a benzoate system, a nickel system, and a salicyl system, Molecule regulators, such as an antistatic agent, lubricant, and a peroxide, an isocyanate system compound, The pigment of the nucleating additive of the compound which has reaction radicals, such as a carbodiimide system compound, metal deactivator, organic, and an inorganic system, a neutralizer, antacid, an antimicrobial agent, a fluorescent brightener, a bulking agent, a flame retarder, a fire-resistant assistant, organic, and an inorganic system etc. can be added. It can blend using kneading machines, such as a heating roller, an extruder, and the Banbury mixer, as the combination approach of these additives. Moreover, the front stirrup of the ester exchange reaction at the time of manufacturing a thermoplastic polyester elastomer resin constituent can be added and mixed in the oligomer before a polycondensation reaction.

[0020] the reduced viscosity of the thermoplastic polyester elastomer used by this invention -- desirable -- 0.5-4.0 -- it is 0.5-3.0 more preferably. Since it is inferior to a mechanical characteristic when reduced viscosity is less than 0.5, and it is inferior to a moldability when 4.0 is exceeded, it is not desirable. In addition, although

especially the minimum of the melting point of this invention thermoplastic polyester elastomer constituent does not have limitation, generally 150 degrees C or more are desirable. Although 200 degrees C or more are desirable for the application which needs thermal resistance, 230 degrees C or more are desirable for the application which needs especially thermal resistance. By the way, by the polyester elastomer which consists only of polycyclohexane dimethylene terephthalate and a polytetramethylene glycol according to Adv.Chem..Ser. and 176,129(1979)., if polycyclohexane dimethylene terephthalate is contained 50% of the weight or more, phase separation will be carried out, and it is indicated that the elastic engine performance as an elastomer is not discovered. However, discovering sufficient elastic engine performance by this invention to a surprising thing also in 50% of the weight or more of the amount of hard segments by changing a soft segment into a polyalkylene glycol and hydrogenation dimer diol, and/or the concomitant use system of the derivative only from a polyalkylene glycol was found out by this invention person etc. Although this reason is not certain, since the hydrogenation dimer diol which has a cyclohexane frame, and/or its derivative are working as compatibilizers of polycyclohexane dimethylene terephthalate and a polyalkylene glycol, it is presumed that both compatibility is improved.

[0021]

[Example] An example is used for below and this invention is concretely explained to it. In addition, in these examples, each parameter followed the following approaches. Moreover, weight %, such as polycyclohexane dimethylene terephthalate in the obtained polymer and a polytetramethylene glycol, are the values measured by Proton NMR.

** Reduced viscosity : polymer 0.05g was melted to the 25ml mixed solvent (a phenol/tetrachloroethane = 60/40), and it measured at 30 degrees C using the Ostwald viscometer.

** Crystalline melting point : a crystalline melting point is DSC. From the room temperature, by part for 20-degree-C/, the temperature up was carried out and it measured.

** Surface hardness : ASTM It measured by D2240.

** Bending elastic modulus : ASTM It measured by D790.

** It is elongation:JIS at the time of tensile strength and cutting. It measured by K6251.

** BIKATTO softening temperature : ASTM It measured by D1525.

** Melt flow index (275 degrees C, a load; 2160g) : it measured by ASTMD1525.

[0022] The example of polyester composition 1 dimethyl-terephthalate 460 weight section, the cyclohexane dimethanol 460 weight section, the hydrogenation dimer diol (Toagosei make; HP1000) 50 weight section, the polytetramethylene glycol (molecular weight 1000) 300 weight section, the anti-oxidant A-7(shown in Table 1) 2 weight section, and the tetrabutyl titanate 0.9 weight section were taught, the temperature up was carried out over 2 hours from a room temperature to 260 degrees C, it heated at 260 degrees C after that for 1 hour, and the ester exchange reaction was performed. Subsequently, while making the inside of a can reduced pressure gradually, the temperature up was carried out, and it was made 275 degrees C and 1 torr or less over 45 minutes, and the initial polycondensation reaction was performed. The polymerization reaction was performed in 275 more degrees C and the condition of 1 or less torr for 4 hours, the polymer was taken out to the pellet type, and Polymer A was obtained. The reduced viscosity of the obtained polymer was 1.04 and weight %s of the polycyclohexane-dimethylene-terephthalate component in a polymer, a polytetramethylene glycol component, and a hydrogenation dimer diol component were 65%, 30%, and 5%, respectively.

[0023] The example of polyester composition 2 dimethyl-terephthalate 530 weight section, the cyclohexane dimethanol 750 weight section, the hydrogenation dimer diol (Toagosei make; HP1000) 50 weight section, the polytetramethylene glycol (molecular weight 1000) 200 weight section, the anti-oxidant A-7(shown in Table 1) 2 weight section, and the tetrabutyl titanate 0.9 weight section were taught, the temperature up was carried out over 2 hours from a room temperature to 260 degrees C, it heated at 260 degrees C after that for 1 hour, and the ester exchange reaction was performed. Subsequently, while making the inside of a can reduced pressure gradually, the temperature up was carried out, and it was made 275 degrees C and 1 torr or less over 45 minutes, and the initial polycondensation reaction was performed. The polymerization reaction was performed in 275 more degrees C and the condition of 1 or less torr for 4 hours, the polymer was taken out to the pellet type, and Polymer B was obtained. The reduced viscosity of the obtained polymer was 1.10 and weight %s of the polycyclohexane-dimethylene-terephthalate component in a polymer, a polytetramethylene glycol component, and a hydrogenation dimer diol component were 75%, 20%, and 5%, respectively.

[0024] The example of polyester composition 3 dimethyl-terephthalate 570 weight section, the 1,4-butanediol 580 weight section, the polytetramethylene glycol (molecular weight 1000) 350 weight section, the anti-oxidant A-7 (shown in Table 1) 2 weight section, and the tetrabutyl titanate 0.9 weight section were taught, the temperature up was carried out over 2 hours from a room temperature to 200 degrees C, it heated at 200 degrees C after that for 1 hour, and the ester exchange reaction was performed. Subsequently, while making the inside of a can reduced pressure gradually, the temperature up was carried out, and it was made 245 degrees C and 1 torr or less over 45 minutes, and the initial polycondensation reaction was performed. The polymerization reaction was performed in 245 more degrees C and the condition of 1 or less torr for 3 hours, the polymer was taken out to

the pellet type, and Polymer C was obtained. The reduced viscosity of the obtained polymer was 1.49 and weight %s of the polybutylene terephthalate component in a polymer and a polytetramethylene glycol component were 65% and 35%, respectively.

[0025] The compound which has the epoxy group shown in polymer A-C obtained in examples 1-5, the example 1 of a comparison, and the examples 1-3 of 2 polymer composition and Table 1 was blended according to Table 2, and it took out to the pellet type using the extruder, and dried to 0.1% or less of moisture regain with hot air drying equipment. Injection molding was suitably performed on condition that rationalization, respectively, and each measurement was performed. The result is shown in Tables 3 and 4.

[0026]

[Table 1]

略号	種類	化合物
A-1	モノエポキシ化合物	アリルグリシジルエーテル
A-2	ジエポキシ化合物	ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル
A-3	ジエポキシ化合物	ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物
A-4	ポリエポキシ化合物	トリグリシジレートリス (2-ハイドロキシエチル) イソシアヌレート
A-5	触媒	トリエチルベンジルアンモニウムクロライド
A-6	触媒	2-メチル-4-エチルイミダゾール
A-7	酸化防止剤	1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ- <i>t</i> -ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ペンゼン

[0027] The weight section shows the recipe of the following table 2.

[Table 2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
熱可塑性 ポリイミド マトリックス	100	100	100	100	100	100	100
A-1	0.1				1.4		
A-2	0.5						
A-3		2.0	3.5		2.9		2.0
A-4				0.8			
A-5	0.05	0.1					0.1
A-6			0.3	0.1	0.5		

[0028] x in Table 3 and 4 is weight % which constitutes a hard segment substantially [a polyester elastomer].

[Table 3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
x (重量%)	6.5	6.5	6.5	6.5	7.5
200+0.5x	232.5	232.5	232.5	232.5	237.5
50+1.5x	147.5	147.5	147.5	147.5	162.5
結晶融点 (℃) (y)	260	260	260	260	270
ピカット軟化 温度 (℃) (z)	229	234	237	235	243
還元粘度	1.27	1.48	1.67	2.75	1.72
表面硬度	60	67	58	58	61
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	1700	1700	1700	1700	3000
引張強さ (kg/cm ²)	234	231	225	211	285
切断時伸び (%)	410	400	380	360	290
メルトフロー 指数 (g/10min)	8	3.7	1.9	1.6	4.4

[0029]

[Table 4]

	比較例 1	比較例 2
x (重量%)	65	65
200+0.5x	232.5	232.5
50+1.5x	147.5	147.5
結 晶 融 点 (℃) (y)	260	203
ビカット軟化 温度 (℃) (z)	215	179
還元粘度	1.04	1.44
表面硬度	57	55
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	1700	1600
引張強さ (kg/cm ²)	250	290
切 断 時 伸 び (%)	450	510
スルト7D-インデックス (g/10min)	45	6.9

[0030]

[Effect of the Invention] As mentioned above, compared with the polyester elastomer constituent which has the conventional comparable modulus of elasticity, the melting point is high and the thermoplastic polyester elastomer constituent of becoming this invention excels [degrees C / of BIKATTO softening temperature / about 60 degrees C and / about 50] in thermal resistance. Moreover, a 275-degree C melt flow index to melt viscosity is high, and it turns out that drawdown was improved remarkably. That is, it has the melt viscosity of high level and can be equal to use by the pyrosphere which is not in the former with the synergistic effect of the compound which has a high-melting polyester elastomer and an epoxy group. That is, this invention is excellent in thermal resistance, fire retardancy, and a mechanical characteristic, and since it is high-melting, it can be used for various molding materials including fiber, a film, and a sheet. Moreover, it is suitable also as molding materials, such as a boot, a gear, and a tube. For example, it is useful to a timing belt, a joint boot, wire covering material, etc., and is contributing to the industrial world size.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159985

(P2000-159985A)

(43) 公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 J 0 0 2
C 0 8 G 63/199		C 0 8 G 63/199	4 J 0 2 9
// (C 0 8 L 67/02 63:00)			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-339882	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成10年11月30日(1998. 11. 30)	(72) 発明者	小林 幸治 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	形舞 祥一 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	宮地 英孝 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】繊維、フィルム、シートをはじめとする各種成形材料に用いることができ、特にブーツ、ギア、チューブなどの成形材料としても適する、耐熱性、成形加工性、機械特性に優れ、且つ高融点のポリエステルエラストマー組成物を提供する。

【解決手段】熱可塑性ポリエステルエラストマーに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%と、結晶融点およびビカット軟化温度が特定の関係にあり、エポキシ化合物を含有する組成物を用いる。

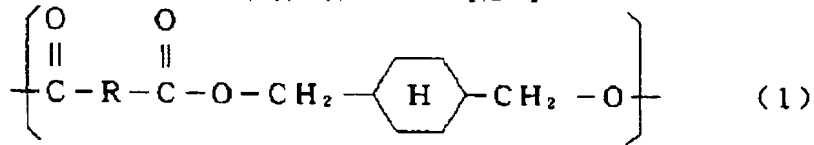
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性ポリエステルエラストマー100重量部に対し、(B) エポキシ基を有する化合物0.05～10重量部を配合してなる組成物が下記数式(1)で示される結晶融点および下記数式(2)で示されるビカット軟化温度を有し、且つ切断時伸びが100%以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

結晶融点 $y \geq 200 + 0.5x$ (1)

ビカット軟化温度 $z \geq 50 + 1.5x$ (2)

(ここでxは該組成物の熱可塑性ポリエステルエラストマーに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%であり、yはDSCにより室温から20℃/分で昇温*



(式中Rは炭素数6～18の芳香族基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に関し、詳しくは成形加工性、耐水性、耐熱性に優れた高融点の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物、特に繊維、フィルム、シートをはじめとする各種成形材料に用いることの出来る熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物、さらに詳しくは、ブーツ、ギヤ、チューブなどの成形材料に適し、自動車、家電部品等の耐熱性が要求される用途、例えば、ジョイントブーツや、電線被覆材などに有用な熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、構成成分の熱可塑性ポリエステルエラストマーとしては、従来よりポリブチレンテレフタレート(PBT)単位をハードセグメント、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)をソフトセグメントとするポリエステルエラストマー(特公昭49-48195、49-31558号公報)、PBT単位をハードセグメント、ポリカプロラクトン(PCL)単位をソフトセグメントとするポリエステルエラストマー(特公昭48-4116号、特開昭59-12926号、特開昭59-15117号公報)、及びPBT単位をハードセグメント、二量体脂肪酸をソフトセグメントとするポリエステルエラストマー(特開昭54-127955号公報)等が知られ、実用化されている。しかしながら、ハードセグメントにPBTを用いる場合、PBTの融点が230℃以下なのでエラストマーとしての融点は230℃以上になることはない。これらを改善するため、高融点のポリエチレンナフタレートやポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートハードセグメ

*し測定した結晶融点(℃)、zはASTM D1525に基づいて測定したビカット軟化温度(℃)を示す。また切断時伸びはJIS K6251に基づいて測定した値である。)

【請求項2】 熱可塑性ポリエステルエラストマーに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%であるxの範囲が30～95である請求項1に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

【請求項3】 熱可塑性ポリエステルエラストマーにおけるハードセグメントが下記一般式(1)で示される繰返し単位から構成される請求項1および2に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

【化1】

ントに用いるエラストマーが提案されている(特開平05-202176号公報)が、ソフトセグメントとして主にポリテトラメチレングリコールを使用しているため、弾性性能の問題からハードセグメントの割合が60重量%以下に限定され、230℃以上の高融点を有するエラストマーは得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の欠点を解消し、成形加工性、耐水性、耐熱性に優れた高融点の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を提供することを課題とするものである。なお前記高融点について説明する。一般に、エラストマーの融点や軟化点はハードセグメントの含量が増えて、弾性率が高くなると向上する。従って、弾性率を高くするとエラストマーの高融点化や高軟化点化は可能ではある。しかし弾性率の高いエラストマーは、ハードセグメントの含量が増加するため、当然ガラス転移温度が高くなり、優れた弾性性能を発現することはできない。本発明では、エラストマーを高融点化しつつも、弾性率やガラス転移温度は必要以上に高くないようにすることをポイントと捉え、すなわち同程度の弾性率を有していても、融点が充分に高くなるものを高融点エラストマーと定義し、本発明はこの高融点エラストマーの押出成形時やブロー成形時のドローダウンを改良し、耐熱性を著しく改良することを課題の一つとするものである。

【0004】

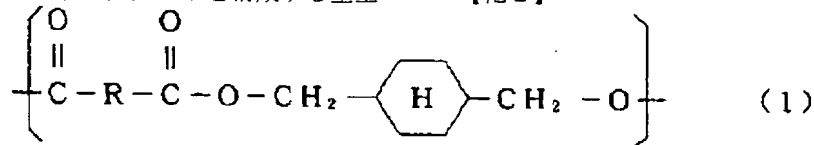
【課題を解決するための手段】 本発明者らは熱可塑性ポリエステルエラストマーに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%と結晶融点およびビカット軟化温度が特定の関係にあり、エポキシ基を有する化合物を含む組成物を用いることで、上記課題が解決されることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち本

発明は、(A) 熱可塑性ポリエステルエラストマー 100 重量部に対し、(B) エポキシ基を有する化合物 0.05~10 重量部を含有する組成物が下記数式 (1) で示される結晶熔点および下記数式 (2) で示されるビカット軟化温度を有し、且つ切断時伸びが 100% 以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物である。

結晶熔点 : $y \geq 200 + 0.5x$ (1)

ビカット軟化温度 : $z \geq 50 + 1.5x$ (2)

(ここで x は該組成物の熱可塑性ポリエステルエラストマーに対して実質的にハードセグメントを構成する重量*



(式中 R は炭素数 6~18 の芳香族基を示す。)

また、上記のハードセグメントを構成する重量%と、結晶熔点の関係は好ましくは、 $y \geq 200 + 0.55x$ であり、より好ましくは $y \geq 200 + 0.6x$ である。また上記のハードセグメントを構成する重量%と、ビカット軟化点の関係は、好ましくは $z \geq 50 + 1.7x$ であり、より好ましくは $z \geq 70 + 1.7x$ である。この上記数式 (1) (2) を満足しない場合は、耐熱性が充分でなく自動車、家電部品等の耐熱性が要求される用途に用いることが困難である。またビカット軟化温度は ASTM D1525 により測定することを原則とするが、サンプルの形状によっては該規格に準ずるような樹脂の軟化温度を測定した温度により定義することができるものとする。たとえば動的粘弾性測定装置により測定した貯蔵弾性率 (E') が低下し始める温度、もしくは JIS K7121 により定義される補外融解開始温度などを用いることができる。本発明においては、ビカット軟化温度の代用として動的粘弾性測定による貯蔵弾性率の低下し始める温度を用いるものとする。動的粘弾性は、例えば東洋ボードウィン社製のレオバイブロン DDV-I I を用いて測定するものであり、厚み 100~500 μm の測定資料を毎分 2℃ の昇温速度で昇温し、周波数 110 Hz により測定することで得られた貯蔵弾性率から軟化温度を求める。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物において、前記数式 (1) と (2) を満たすために、熱可塑性ポリエステルエラストマーの繰り返し単位を構成する酸成分は、芳香族ジカルボン酸を主体とし、具体的にはテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸より選ばれる一種もしくは二種以上の組み合わせを用いることが好ましく、特にテレフタル酸、

* % であり、y は DSC により室温から 20℃/分 で昇温し測定した結晶熔点 (℃)、z は ASTM D1525 に基づいて測定したビカット軟化温度 (℃) を示す。また切断時伸びは JIS K6251 に基づいて測定した値である。)

好ましい実施態様としては、該組成物のベースレジンに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%である x が 30~95 の範囲内であり、熱可塑性ポリエステルエラストマーにおけるハードセグメントが下記一般式 (1) で示される繰り返し単位から構成さる。

【化 2】

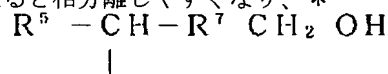
ナフタレンジカルボン酸より選ばれる一種もしくは二種の組み合わせを用いることが好ましい。芳香族ジカルボン酸は好ましくは全酸成分の 70 モル%以上、より好ましくは 80 モル%以上である。その他の酸成分としては、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸が用いられ、脂環族ジカルボン酸としてはシクロヘキサジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸などが挙げられる。これらは樹脂の融点を大きく低下させない範囲で用いられ、その量は好ましくは全酸成分の 30 モル%未満、より好ましくは 20 モル%未満である。

【0006】実質的にハードセグメントを構成する繰り返し単位に用いるグリコール成分は、特に限定しないが、炭素数が 1~25 のアルキレングリコールを用いることができる。例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジメチロールヘプタン、ジメチロールペンタン、トリシクロデカンジメタノール、メチルペンタンジオール、2, 4-ジエチル 1, 5-ペンタンジオール、ビスフェノール X のエチレンオキサイド誘導体 (X は A, S, F) などである。これらのグリコールから選ばれた 1 種または 2 種以上のグリコールを各種特性のバランスにより適切な組み合わせで用いられるが、特にシクロヘキサジメタノールを用いることが好ましく、前記ジカルボン酸とからなるハードセグメントの結晶性を妨げないことが前提であるため、これらのグリコールの共重合量は全グリコールに対して、20 モル%以下であることが望ましい。1, 4-シクロヘキサジメタノールにはシス体及びトランス体の 2 種類の異性体が存在するが、トランス体の割合が多

い方が好ましい。また、ハードセグメントは一般式

(1) で示される繰り返し単位から構成されるのが望ましい。実質的にハードセグメントを構成する繰り返し単位は、好ましくは全ポリマー中、30～95重量%、より好ましくは40～80重量%、特に50～75重量%が望ましい。95重量%を超えると柔軟性に劣り、弾性性能を有するエラストマーが得られ難く、また30重量%未満では融点が低下し、耐熱性に劣るようになるので好ましくない。実質的にハードセグメントを構成する繰り返し単位とは、熱可塑性ポリエステルエラストマーの繰り返し単位を構成する酸成分と、実質的にハードセグメントを構成する繰り返し単位に用いるグリコール成分よりなる。

【0007】また、熱可塑性ポリエステルエラストマーの実質的にソフトセグメントを構成する繰り返し単位に用いるグリコール成分は、特に限定しないが、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、またはそれらの誘導体である両末端エチレンオキシサイド付加物が望ましい。ポリアルキレングリコールの分子量としては400～6000好ましくは800～3000、特に1000～2000が望ましい。分子量が400未満では弾性性能が不十分であり、また得られるエラストマーのブロック性が低下するため、ポリマーの融点や軟化温度が低下する。また分子量が6000を超えると相分離しやすくなり、*



(前記式中R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は実質的に不飽和基を含まず、また実質的に直鎖状であり、そのうちR⁵、R⁶はアルキル基、R⁷、R⁸はアルキレン基であり、R⁵～R⁸の炭素数の総和は25～37である。)

【0011】また、熱可塑性ポリエステルエラストマーの実質的にソフトセグメントを構成する他のグリコール成分としては、水添ダイマージオール誘導体が挙げられる。水添ダイマージオール誘導体とは、実質的に水添ダイマージオールから誘導されるジオール化合物であり、具体的には水添ダイマージオールのエチレンオキシサイド及び/又はプロピレンオキシサイド付加物などが挙げられる。オキシサイド化合物の付加は、水添ダイマージオールの両末端でも片末端のみでもよい。また付加するオキシサイド化合物のモル数は、水添ダイマージオールと等モルないし20倍のモル数が好ましい。

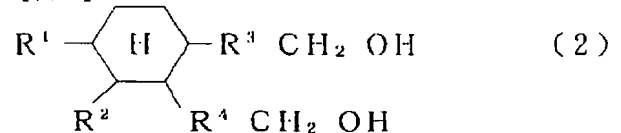
【0012】実質的にソフトセグメントを構成するポリアルキレングリコールと水添ダイマージオールから誘導されるジオール化合物の割合は、各種特性のバランスにより適切な組み合わせで用いられるため特に限定はしないが、双方の重量和に対するポリアルキレングリコールの割合は0.01～0.99、好ましくは0.05～

* これも弾性性能が不十分となる原因ともなるので好ましくはない。

【0008】熱可塑性ポリエステルエラストマーの実質的にソフトセグメントを構成する他のグリコール成分として水添ダイマージオールを用いることが好ましい。水添ダイマージオールとは、もちろんその製法はこれに限定はしないが、例えば不飽和脂肪酸(炭素数15～21)の二量体であるダイマー酸を水素化して得られる下記一般式(2)で示される化合物を主成分(50重量%以上)とする化合物、あるいは下記一般式(2)で示される化合物と下記一般式(3)で示される化合物との混合物のことである。

【0009】

【化3】



(前記式中R¹、R²、R³、R⁴は実質的に不飽和基を含まず、また実質的に直鎖状であり、そのうちR¹、R²はアルキル基、R³、R⁴はアルキレン基であり、R¹～R⁴の炭素数の総和は22～34である。)

【0010】

【化4】

(3)

0.95、特に0.1～0.9が望ましい。0.01よりも少ないとエラストマーとしての弾性性能に欠け、0.99よりも多いとハードセグメントとの相溶性に欠けこれもエラストマーとしての弾性性能に欠けるようになるので好ましくはない。

【0013】本発明熱可塑性ポリエステルエラストマーにおいて、少量に限って三官能以上のポリカルボン酸やポリオール成分を含むこともできる。例えば無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメチルプロパン、グリセリン、無水ピロメリット酸などを3

モル%以下使用できる。
【0014】次に本発明熱可塑性ポリエステルエラストマーを得る方法としては、公知の任意の方法を採用することができる。例えば、熔融重合法、溶液重合法、固相重合法などいずれも適宜用いられる。熔融重合法の場合、エステル交換法でも直接重合法であってもよい。樹脂の粘度を向上させるため、熔融重合後に固相重合を行うことはもちろん望ましいことである。反応に用いる触媒としては、アンチモン触媒、ゲルマニウム触媒、チタン触媒が良好である。特にチタン触媒は、詳しくはテトラブチルチタネート、テトラメチルチタネートなどのテ

トラアルキルチタネート、シュウ酸チタンカリなどのシュウ酸金属塩などが好ましい。またその他の触媒としては公知の触媒であれば特に限定はしないが、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウリレートなどのスズ化合物、酢酸鉛などの鉛化合物が挙げられる。

【0015】また本発明で用いる（B）エポキシ基を有する化合物としては、ソルビオールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等のポリエポキシ化合物、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロオフタル酸ジグリシジエステルの、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、ビスフェノールFとエピクロロヒドリンの縮合物、ビスフェノールFとエピクロロヒドリンの縮合物等のジエポキシ化合物、高級アルコールグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジメタクリレート、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル等のモノエポキシ化合物等が挙げられる。

【0016】上記記載のエポキシ基を有する化合物としては熱可塑性ポリエステルエラストマー100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部が好ましい。エポキシ基を有する化合物が10重量部を越える場合では、ゲル化や表面平滑性が劣り、製品外観を損なうため好ましくない。また、0.01重量部未満では、熔融粘度が低く、ドローダウンの改良が出来ない。特にジエポキシ化合物又はポリエポキシ化合物の添加量としては、0.01~5重量部の範囲が好ましい。また、エポキシ基を有する化合物としては、2種類以上を併用することも出来、ポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物から選択することが出来る。

【0017】本発明の（A）熱可塑性ポリエステルエラストマーの末端カルボキシル基と（B）エポキシ基を有する化合物のエポキシ基を反応させる場合に、末端カルボキシル基反応の触媒として水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、塩化錫、三級アミン化合物、イミダゾール化合物、四級アンモニウム塩、有機酸及び／又は有機酸の塩等を配合することが好ましい。末端カルボキシル基反応の触媒として、0.01~5重量部、好ましくは0.01~2重量部が好ましい。触媒が5重量部を越える場合では、表面平滑性が劣り、製品外観を損なうため好ましくない。また、触媒が0.01重量部未満では、末端カルボキシル基とエポキシ基の反応時間が長くなり、

製造する場合困難である。また、末端カルボキシル基反応の触媒として、2種類以上の触媒を選択してもよい。

【0018】本発明の樹脂組成物の配合方法としては、加熱ロール、押出機、バンバリミキサー等の混練機を用いて配合することができる。また、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を製造する際のエステル交換反応の前又は重縮合反応前のオリゴマー中に、添加及び混合することができる。

【0019】さらに本発明の組成物は、添加剤として公知のヒンダードフェノール系、硫黄系、燐系、アミン系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ニッケル系、サリチル系等の光安定剤、帯電防止剤、滑剤、過酸化化合物等の分子調整剤、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物等の反応基を有する化合物、金属不活性剤、有機及び無機系の核剤、中和剤、制酸剤、防菌剤、蛍光増白剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤、有機及び無機系の顔料などを添加することができる。これらの添加物の配合方法としては、加熱ロール、押出機、バンバリミキサー等の混練機を用いて配合することができる。また、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を製造する際のエステル交換反応の前又は重縮合反応前のオリゴマー中に、添加及び混合することができる。

【0020】本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマーの還元粘度は、好ましくは0.5~4.0、より好ましくは0.5~3.0である。還元粘度が0.5未満だと機械特性に劣り、4.0を越えると成形性に劣るので好ましくない。なお、本発明熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物の融点の下限は特に限定ないが、一般的には150℃以上が好ましい。耐熱性を必要とする用途には、200℃以上が好ましいが、特に耐熱性を必要とする用途には、230℃以上が好ましい。ところで、Adv. Chem. Ser., 176, 129 (1979). によると、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートとポリテトラメチレングリコールのみからなるポリエステルエラストマーでは、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートを50重量%以上含有すると相分離し、エラストマーとしての弾性性能は発現しないと記載されている。しかしながら、驚くべきことに、本発明では、ソフトセグメントをポリアルキレングリコールのみから、ポリアルキレングリコール及び水添ダイマージオール及び／又はその誘導体の併用系に変えることで、50重量%以上のハードセグメント量においても、十分な弾性性能を発現することが本発明者などにより見いだされた。この理由は定かでないが、シクロヘキサジメチレン骨格を有する水添ダイマージオール及び／又はその誘導体がポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートとポリアルキレングリコールの相溶化剤として働いているために、両者の相溶性が改善されていると推定される。

【0021】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明する。なお、これらの実施例において各測定項目は、以下の方法に従った。また得られたポリマー中のポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレングリコールなどの重量%はプロトンNMRによって測定した値である。

①還元粘度：ポリマー0.05gを25mlの混合溶媒（フェノール/テトラクロロエタン=60/40）に溶かして、オストワルド粘度計を用いて30℃で測定した。

②結晶融点：結晶融点はDSCにて室温から20℃/分で昇温し測定した。

③表面硬度：ASTM D2240により測定した。

④曲げ弾性率：ASTM D790により測定した。

⑤引張強さ、切断時伸び：JIS K6251により測定した。

⑥ビカット軟化温度：ASTM D1525により測定した。

⑦メルトフローインデックス（275℃、荷重：2160g）：ASTMD1525により測定した。

【0022】ポリエステル合成例1

ジメチルテレフタレート460重量部、シクロヘキサジメタノール460重量部、水添ダイマージオール（東亜合成社製；HP1000）50重量部、ポリテトラメチレングリコール（分子量1000）300重量部、酸化防止剤A-7（表1に示す）2重量部、テトラブチルチタネート0.9重量部を仕込み、室温から260℃まで2時間かけて昇温し、その後260℃で1時間加熱しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧にすると共に昇温し、45分かけて275℃、1torr以下にして初期重縮合反応を行った。さらに275℃、1torr以下の状態で4時間重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出しポリマーAを得た。得られたポリマーの還元粘度は1.04であり、ポリマー中のポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート成分、ポリテトラメチレングリコール成分、水添ダイマージオール成分の重量%はそれぞれ65%、30%、5%であった。

【0023】ポリエステル合成例2

ジメチルテレフタレート530重量部、シクロヘキサジメタノール750重量部、水添ダイマージオール（東

亜合成社製；HP1000）50重量部、ポリテトラメチレングリコール（分子量1000）200重量部、酸化防止剤A-7（表1に示す）2重量部、テトラブチルチタネート0.9重量部を仕込み、室温から260℃まで2時間かけて昇温し、その後260℃で1時間加熱しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧にすると共に昇温し、45分かけて275℃、1torr以下にして初期重縮合反応を行った。さらに275℃、1torr以下の状態で4時間重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出しポリマーBを得た。得られたポリマーの還元粘度は1.10であり、ポリマー中のポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート成分、ポリテトラメチレングリコール成分、水添ダイマージオール成分の重量%はそれぞれ75%、20%、5%であった。

【0024】ポリエステル合成例3

ジメチルテレフタレート570重量部、1,4-ブタンジオール580重量部、ポリテトラメチレングリコール（分子量1000）350重量部、酸化防止剤A-7（表1に示す）2重量部、テトラブチルチタネート0.9重量部を仕込み、室温から200℃まで2時間かけて昇温し、その後200℃で1時間加熱しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧にすると共に昇温し、45分かけて245℃、1torr以下にして初期重縮合反応を行った。さらに245℃、1torr以下の状態で3時間重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出しポリマーCを得た。得られたポリマーの還元粘度は1.49であり、ポリマー中のポリブチレンテレフタレート成分、ポリテトラメチレングリコール成分の重量%はそれぞれ65%、35%であった。

【0025】実施例1～5、比較例1、2

ポリマー合成例1～3で得られたポリマーA～Cと表1に示すエポキシ基を有する化合物を表2に従い配合し、押出機を用いて、ペレット状に取り出し、熱風乾燥機にて水分率0.1%以下に乾燥を行った。それぞれ適宜適正化の条件で射出成形を行い、各測定を行った。その結果を表3、4に示す。

【0026】

【表1】

略号	種類	化合物
A-1	モノエポキシ化合物	アリルグリシジルエーテル
A-2	ジエポキシ化合物	ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル
A-3	ジエポキシ化合物	ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物
A-4	ポリエポキシ化合物	トリグリシジレートリス（2-ハイドロキシエチル）イソシアヌレート
A-5	触媒	トリエチルベンジルアンモニウムクロライド
A-6	触媒	2-メチル-4-エチルイミダゾール
A-7	酸化防止剤	1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン

【0027】下記表2の配合表については重量部で示す。

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
熱可塑性 ポリエステル エラストマ	ポリマ-A 100	ポリマ-A 100	ポリマ-A 100	ポリマ-A 100	ポリマ-B 100	ポリマ-A 100	ポリマ-C 100
A-1	0.1				1.4		
A-2	0.5						
A-3		2.0	3.5		2.9		2.0
A-4				0.8			
A-5	0.05	0.1					0.1
A-6			0.3	0.1	0.5		

【0028】表3、4中のxはポリエステルエラストマ * する。

一の実質的にハードセグメントを構成する重量%であ *10 【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
x (重量%)	65	65	65	65	75
200+0.5x	232.5	232.5	232.5	232.5	237.5
50+1.5x	147.5	147.5	147.5	147.5	162.5
結 晶 融 点 (℃) (y)	260	260	260	260	270
ピカット軟化 温度 (℃) (z)	229	234	237	235	243
還元粘度	1.27	1.48	1.67	2.75	1.72
表面硬度	60	67	58	58	61
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	1700	1700	1700	1700	3000
引張強さ (kg/cm ²)	234	231	225	211	285
切断時伸び (%)	410	400	380	360	290
メルトフローインデックス (g/10min)	8	3.7	1.9	1.6	4.4

【0029】

【表4】

	比較例1	比較例2
x (重量%)	65	65
200+0.5x	232.5	232.5
50+1.5x	147.5	147.5
結 晶 融 点 (℃) (y)	260	203
ピカット軟化 温度 (℃) (z)	215	179
還元粘度	1.04	1.44
表面硬度	57	55
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	1700	1600
引張強さ (kg/cm ²)	250	290
切断時伸び (%)	450	510
メルトフローインデックス (g/10min)	45	6.9

【0030】

【発明の効果】以上よりなる本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、従来の同程度の弾性率を有するポリエステルエラストマー組成物と比べると融点が約60℃、ピカット軟化温度が約50℃も高く、耐熱性に優れている。また、275℃のメルトフローインデックスから熔融粘度が高く、ドロダウが著しく改良されたことがわかる。つまり、高融点ポリエステルエラストマーとエポキシ基を有する化合物の相乗効果により、高いレベルの熔融粘度を有し、従来にない高温域での使用に耐えることができる。すなわち本発明は、耐熱性、難燃性、機械特性に優れ、且つ高融点であるため、繊維、フィルム、シートをはじめとする各種成形材料に用いることができる。また、ブーツ、ギア、チューブなどの成形材料としても適している。例えば、タイミングベルト、ジョイントブーツや、電線被覆材などに有用であり、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(72)発明者 中山 誠治
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J002 CD012 CD022 CD052 CD102
CD142 CF031 CF101 EL026
EL036 FD206
4J029 AA03 AB01 AB07 AC03 AD05
AD06 AD10 AE01 BA02 BA03
BA05 BA07 BA08 BA09 BA10
BD06C BD07A BF25 CA02
CA04 CA05 CA06 CA09 CB05A
CB06A CB10A CC05A CD03
CD04 CH02 DB02 HA01 HB01
JE153 JE182